

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-283074

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

(51)Int.Cl.

C04B 35/66
B22D 41/02

(21)Application number : 07-112599

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP
HARIMA CERAMIC CO LTD

(22)Date of filing : 14.04.1995

(72)Inventor : OSHIMA AKIHIRO
TAMURA SHINICHI
KASAHARA HAJIME
OSAKI HIROSUKE
KOUSHIYO MINORU
TAKAGAKI HIROSHI

(54) REFRACTORY MORTAR USED TO LINING BRICK FOR MOLTEN METAL CONTAINER AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain refractory mortar superior in corrosion resistance and restraining advance erosion of a brick joint part.

CONSTITUTION: Refractory clay of 0.5-10 pts.wt. are compounded with refractory aggregate consisting of 75-95 pts.wt. magnesia having · 0.3mm particle diameter and 25-5 pts.wt. alumina having · 0.3mm particle diameter. Also Al metal and/or Al alloy of · 5 pts.wt. are compounded into this refractory mortar. This refractory mortar is especially effective when filled into a joint part of a magnesia- chromium lining brick.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283074

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 10 月 29 日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/66			C 0 4 B 35/66	T
B 2 2 D 41/02			B 2 2 D 41/02	P
				A
				D

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

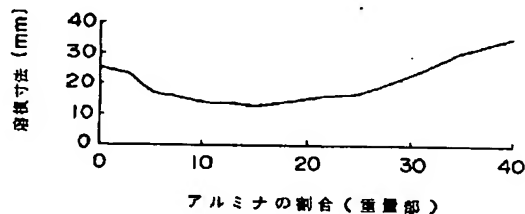
(21) 出願番号	特願平7-112599	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成7年(1995)4月14日	(71) 出願人	000111683 ハリマセラミック株式会社 兵庫県高砂市荒井町新浜1丁目3番1号
		(72) 発明者	大嶋 明博 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式 会社技術開発本部内
		(72) 発明者	田村 信一 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式 会社技術開発本部内
		(74) 代理人	弁理士 吉島 寧 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熔融金属用容器内張りれんがに用いる耐火モルタル及びその使用方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、熔融金属用容器内張りれんが用モルタルにおいて、耐食性に優れ、れんが目地部の先行溶損を抑制する耐火モルタルを提供する。

【構成】 0.3mm以下の粒子径を有するマグネシア75～95重量部と、0.3mm以下の粒子径を有するアルミナ25～5重量部からなる耐火性骨材に、耐火粘土を0.5～10重量部配合したことを特徴とする。また、前記耐火モルタルの配合に、さらにAl金属および/またはAl合金を5重量部以下配合したことを特徴とする。さらに、前記耐火モルタルは、マグネシアクロム質内張りれんがの目地部に充填されることで特に効力を発揮する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 0.3mm以下の粒子径を有するマグネシア75～95重量部と、0.3mm以下の粒子径を有するアルミナ25～5重量部からなる耐火性骨材に、耐火粘土を0.5～10重量部配合したことを特徴とする、熔融金属用容器内張りれんが用耐火モルタル。

【請求項 2】 請求項 1 記載の熔融金属用容器内張りれんが用耐火モルタルの配合に、さらに Al 金属および／または Al 合金を5重量部以下配合したことを特徴とする、熔融金属用容器内張りれんが用耐火モルタル。

【請求項 3】 熔融金属用容器内張りれんが、マグネシアクロム質れんがを施工する際に、請求項 1 または 2 記載の耐火モルタルを使用することを特徴とする、熔融金属用容器内張りれんが用耐火モルタルの使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熔融金属用容器マグネシアクロム質内張りれんがの目地に充填する耐火モルタル及びその使用方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 RH 式、DH 式などの真空脱ガス装置は、槽内の減圧、溶鋼の循環など、他の工業窯炉に比して、その操業条件は特殊でかつ過酷なものである。また、溶鋼鍋等の搬送容器に関しても、そのスラグライン部は常時高塩基度のスラグにより侵食されることから、その部分の内張り耐火物には、極めて高い耐食性が必要とされる。

【0003】 この真空脱ガス装置の内張り耐火物としては、熱間強度、耐食性および耐摩耗性に優れた特性をもつマグネシアクロム質焼成れんがが一般的であり、溶鋼鍋のスラグライン部にも、耐食性に優れたマグネシアクロム質れんがが使用されたりしている。一方、それらのれんがの目地に充填されるモルタルは、耐食性の面から、例えば特開平 3-75275 号公報に記載されているようなマグネシア質モルタルが使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 マグネシアクロム質焼成れんがおよびマグネシア質モルタルは、それ自体耐食性に優れている。しかし、これを真空脱ガス装置の内張りを使用した場合、モルタル部分へのスラグ成分の浸透が激しく、これが目地部分の先行溶損を引き起こし、結局は十分な耐用寿命が得られない。

【0005】 特に、脱ガス処理中に精錬用として CaF₂ よりなるホタル石を投入した場合、スラグの粘性低下が大きく、より目地部への浸透が顕著になり激しい溶損を引き起こす。この CaF₂ 成分は、操業中に溶鋼・スラグと共に溶鋼鍋内も循環することから、特に溶鋼鍋スラグライン部のマグネシアクロム質れんが目地の先行溶損も引き起こす。

【0006】 さらに、真空脱ガス装置の場合は、減圧下

で操業されるために、れんが目地を通して空気が侵入し、鋼製品の品質低下の原因となる N₂ ガスが溶鋼中に混入する問題がある。

【0007】 本発明が目的とするところは、熔融金属用容器内張りれんがにマグネシアクロム質れんがを使用した場合のモルタルについて、上記従来の問題を解決した材質を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、0.3mm以下の粒子径を有するマグネシア75～95重量部と、0.3mm以下の粒子径を有するアルミナ25～5重量部からなる耐火性骨材に、耐火粘土を0.5～10重量部配合したことを特徴とする、熔融金属用容器内張りれんが用耐火モルタルに関するものである。

【0009】 また、本発明は、前記耐火モルタルの配合に、さらに Al 金属および／または Al 合金を5重量部以下配合したことを特徴とする、熔融金属用容器内張りれんが用耐火モルタルに関するものである。

【0010】 さらに本発明の耐火モルタルは、熔融金属用容器の内張りれんがとして、マグネシアクロム質れんがを施工する際、その目地部充填モルタルとして使用することで特に効力を発揮する。

【0011】

【作用】 本発明による耐火モルタルを、内張りれんがであるマグネシアクロム質焼成れんが目地に充填すると、目地の先行溶損が防止され、そのれんがの特性である熱間強度、耐食性および耐摩耗性の効果がいかに発揮され、内張り全体の耐用性が格段に向上する。

【0012】 真空脱ガス装置内の真空槽は気密保持のために外周が鉄皮で覆われているが、真空槽の下端に装着して取鍋との溶鋼通路となる浸漬管は、溶鋼に浸漬して使用されるために外周に鉄皮がなく、耐火物が露出している。真空脱ガス装置は、操業中真空槽が減圧されることで浸漬管の耐火物の露出部分から空気が侵入する。

【0013】 そして、この空気は、浸漬管の耐火物組織の気孔中を通して真空槽内張り背面に拡散後、通気性の高い部分である目地から集中的に溶鋼内に侵入する。目地からの空気の侵入は、目地近傍の溶鋼が空気による攪拌作用を起こし目地の先行溶損を招く原因にもなると考えられる。

【0014】 本発明の耐火モルタルは、真空脱ガス装置の内張りにおいて特に顕著に見られる目地の先行溶損を防止することができる。これは、マグネシアとアルミナとが真空脱ガス装置の操業中の高温下で反応し、MgO・Al₂O₃系スピネル（以下、スピネルと称する）を生成し、その生成に伴う体積膨張で気孔が狭まり、モルタルの通気性を低下させ、溶鋼への空気の侵入を防止するためと考えられる。よって、この通気性低下の効果は、空気中の N₂ の溶鋼中への侵入をも低減することから、鋼製品の品質向上にも大きく貢献する。

【0015】本発明の耐火モルタルが、目地部の先行溶損を防止する理由としてもう一点考えられるのが、モルタル中へのれんがからのCr成分の拡散である。従来のマグネシア質モルタル中へは、Cr成分の拡散といった現象は見られないが、本発明であるアルミナを含有するモルタルの場合、高温下使用中にマグネシアークロム質れんが中からモルタル中へCr成分が拡散する現象が生じる。

【0016】これは、MgOとCr₂O₃の反応と比べて、Al₂O₃とCr₂O₃の方が反応し易いことから、アルミナを含有する本発明耐火モルタル中へのみCr成分が拡散するものと考えている。Cr₂O₃は、それ自身スラグに対する耐食性に優れ、またスラグ中に溶解した場合は少量でスラグの粘性を大幅に高める効果があることは良く知られている。よって、本発明耐火モルタルは、従来品と比べて大幅に耐食性、耐スラグ浸透性に優れ、目地部の先行溶損を大幅に抑制するものであり、この効果は、溶鋼鍋スラグライン部のマグネシアークロム質れんが目地に使用された場合にも発現される。

【0017】焼結マグネシアおよび/または焼結アルミナよりなる耐火性骨材配合物に、耐火粘土5重量部、ヘキサメタリン酸ソーダ0.1重量部およびCMC（カルボキシメチルセルロース）0.1重量部を添加したモルタルについて、拘束下で加熱後、その気孔率を測定したものが図1のグラフである。モルタルの気孔率は通気性と関連しており、気孔率が高いと通気性も高い。グラフではアルミナの割合と気孔率との関係を示しているが、マグネシアの割合はアルミナの増減に連動させている。すなわち、アルミナの割合が多くなると、その分、マグネシア量が減る。

【0018】図1の通り、拘束下ではマグネシアとアルミナとの割合においてアルミナが増加するに従って気孔率の低下が確認される。

【0019】図2は、図1との同材質のモルタルについて、焼成マグネシアークロム質れんがの間に施工し、拘束した状態で耐食性を試験した結果をグラフ化したものである。耐食性はアルミナの割合が少ない領域において優れている。

【0020】以上の結果から、マグネシア質モルタル中へのアルミナの添加に伴い、通気性は低下するが、耐食性との関係から、実際にはアルミナ添加量は少量の適正な領域で決定することが必要である。

【0021】また、本発明の耐火モルタルは、耐火性骨材100重量部に対してAl金属および/またはAl合金を5重量部以下配合すると、通気性低下の効果はさらに顕著なものとなる。

【0022】これは、Al金属あるいはAl合金が真空脱ガス装置の操作中の高温下で酸化し、Al₂O₃となり、さらにマグネシアのMgO成分と反応してスピネルを生成し、その際の体積膨張でモルタルの気孔を充填す

10

20

30

40

50

るためと考えられる。このAl金属あるいはAl合金から生成するスピネルは、きわめて微細な粒子であり、耐火物粒子組織のマトリックス部に介在するため、このスピネル生成時の体積膨張はマトリックス部に吸収される。したがって、ここでのスピネル生成時の体積膨張ではモルタルの耐火物組織を破壊することもない。

【0023】なお、図1、図2における気孔率と耐食性の具体的な試験方法は、後述の実施例の欄に示す方法と同様にした。

【0024】以下、本発明で使用する配合原料の具体例とその適切な配合割合について説明する。本発明で使用するマグネシアは、アルミナとの組合せによってスピネルを生成する役割を持つ、焼結品、電融品のいずれでもよい。また、マグネサイトなどの天然品でもよい。

【0025】アルミナはマグネシアに比べて構造安定性に優れることから、スピネル生成以外に、耐スポーリング性付与の効果がある。具体例は焼結アルミナ、電融アルミナ、ばん土けつ岩、シリマナイト、ボーキサイトなどである。微粉部には仮焼アルミナを使用してもよい。アルミナ中のAl₂O₃純度は、アルミナ配合物全体として95重量%以上が好ましい。

【0026】マグネシア、アルミナのそれぞれの割合は、マグネシアが75重量部未満でアルミナが25重量部を超えると、アルミナ自身はマグネシアと比べて耐スラグ性に劣ることから、結果として耐食性に劣るようになってくる。マグネシアが95重量部を超え、アルミナが5重量部未満では通気性低下の顕著な効果が得られない。

【0027】これらの耐火性骨材の粒子径は、従来のモルタルと同様でよく、0.3mm以下に調整することが望ましい。0.3mmを超えるようでは、れんが目地の厚み数mmに比して大きすぎ、緻密に空隙なく施工することが難しい。

【0028】耐火粘土は、ボールクレイ等のカオリナイト質可塑性粘土からなり、施工時の饒のび付与などのために不可欠である。マグネシア、アルミナ混合物100重量部に対して、0.5重量部未満ではその効果が得られず、10重量部を超えると粘土の主成分であるSiO₂がSiO₃質低融物を生成するため、耐食性の低下を招く。

【0029】Al金属およびAl合金は、通気性をさらに低下させる効果をもつ。Al合金の例としては、Al-Mg合金、Al-Si合金、Al-Mg-Si合金、Al-Mg-Cr合金などがある。その粒径は、0.1mm以下が好ましい。Al金属および/またはAl合金の割合は、耐火性骨材100重量部に対して5重量部以下とし、下限は0.5重量部が好ましい。Al金属またはAl合金は低融点物質でもあり、5重量部を超えると耐食性の低下を招き、0.5重量部未満では添加による効果が確認できない。

【0030】結合剤の種類・割合は特に限定されるものではない。種類は、例えばデキストリン、アラビアゴム、CMC、リグニンスルホン酸ソーダなどの天然または合成の糊料、あるいはヘキサメタリン酸ソーダ、硫酸アルミニウムなどの無機質などが使用できる。割合は、例えば0.1から5重量部とし、この範囲内で結合剤の種類などに併せて適宜定めればよい。

【0031】本発明のモルタルは、以上の配合物以外にも、本発明の効果を阻害しない程度の量であれば、さらにシリカ超微粉、上記以外の耐火性骨材、上記以外の金*10

* 屑粉を添加してもよい。上記以外の耐火性骨材の例としては、スピネル、ムライト、ジルコン、ジルコニア、炭化物、炭素などがある。

【0032】

【実施例】表1に本発明実施例とその比較例、さらにこれらの試験結果を示す。尚、ここで用いた耐火粘土は、カオリナイト質可塑性粘土である。

【0033】

【表1A】

		本発明実施例			
		1	2	3	4
配合組成重量部	焼結マグネシア 0.3mm以下	95	78		90
	焼結マグネシア 0.3mmより大				
	天然マグネシア 0.3mm以下			85	
	焼結アルミナ 0.3mm以下	5	22	15	10
耐火粘土	焼結アルミナ 0.3mmより大				
	耐火粘土	(1)	(3)	(3)	(5)
	Al金属 0.1mm以下				
	Al-Mg金属 0.1mm以下				
ヘキサメタリン酸ソーダ		(0.5)			
CMC		(0.05)		(0.1)	
試験結果	気孔率 (%)	34	24	29	31
	Cr成分濃度 (wt%)	0.4	1.9	1.5	1.1
	耐食性 (mm)	15	13	13	12
	RH				
下部槽	耐用指数 (-)	110		120	125
	鋼中 [N] 濃度 (ppm)	19		18	18
溶鋼鍋	耐用指数 (-)	105		115	116

【0034】

【表1B】

		本発明実施例				
		5	6	7	8	9
配 合 組 成 重 量 部	焼結マグネシア 0.3mm以下	94		84		76
	焼結マグネシア 0.3mmより大					
	天然マグネシア 0.3mm以下		89		81	
	焼結アルミナ 0.3mm以下	6	11	16	19	24
	焼結アルミナ 0.3mmより大					
	耐火粘土	(2)	(2)	(2)	(2)	(8)
	Al金属 0.1mm以下	(1)	(3)		(2)	
	Al-Mg金属 0.1mm以下			(3)	(3)	
	ヘキサメタリン酸ソーダ	(0.1)				
	CMC	(0.05)			(0.1)	
試 験 結 果	気孔率 (%)	31	28	24	22	24
	Cr成分濃度 (wt%)	0.9	1.3	1.5	1.7	2.0
	耐食性 (mm)	13	10	11	13	15
	RH		135	128		115
	下部槽		17	16		17
	溶銅鍋		120	118		107

【0035】

【表1C】

			比較例						
			1	2	3	4	5	6	7
配合組成 重量部	焼結砂* 0.3mm以下		100	70	85	80	85	80	90
	焼結砂* 0.3mmより大								
	天然砂* 0.3mm以下								
	焼結砂* 0.3mm以下			30	15	20	15		10
	焼結砂* 0.3mmより大							20	
	耐火粘土		(3)	(3)		(15)	(3)	(3)	(3)
	Al 金属 0.1mm以下			(2)	(3)		(2)		(7)
	Al-Mg金属 0.1mm以下					(3)		(2)	
	ヘキサメタリン酸ソーダ		(0.5)				(0.1)		
	CMC		(0.05)						
試験結果	気孔率 (%)		40	22	—	24	45	39	27
	Cr成分濃度 (wt%)		—	2.1	—	1.8	1.4	—	0.9
	耐食性 (mm)		20	21	—	23	22	20	20
	RH下部槽	耐用指数 (—)	100			96		94	
		鋼中[N]濃度 (ppm)	20			18		21	
	溶鋼鍋	耐用指数 (—)	100			98		97	

【0036】試験方法は、つぎのとおりである。各例のモルタルは、いずれも施工水分をモルタル全体に対して外数で30重量%添加して施工し、試験した。

【0037】気孔率；マグネシア質焼成れんがで包囲した空間に充填したモルタルを、包囲のマグネシア質焼成れんがの拘束下で乾燥し、1500℃×3時間で加熱処理後、モルタルの気孔率を測定した。

【0038】Cr成分の拡散性；モルタルを、マグネシアークロム質焼成れんがの目地に充填した状態で、1500℃×3時間加熱処理後、目地部のモルタルを回収して粉碎し、化学分析にてモルタル中のCr₂O₃成分濃度を測定した。

【0039】耐食性；モルタルを、マグネシアークロム質焼成れんがの目地に充填した状態で、回転侵食試験を実施した。侵食剤は重量割合で鋼：石灰：ケイ砂：ホタル石＝10：3：1：1の比で混合し、1700℃×20分で侵食剤を交換する作業を5回くり返し、回転侵食試験後のモルタルの溶損寸法を測定した。

【0040】実機試験；

(a) RH式真空脱ガス装置；目地部に本発明品、あるいは比較品の耐火モルタルを施工した、マグネシアークロム質焼成れんがで内張りされた250tのRH式真空脱ガス装置において、スラグ・溶鋼と直接接触する下部

槽の耐用寿命と、溶鋼の汚染度について試験した。溶鋼汚染度は、処理後の鋼中空素濃度〔N〕(ppm)の測定結果を示し、耐用寿命は比較例1の寿命を100とする耐用指数で示した。

【0041】(b)溶鋼鍋；スラグライン部にマグネシアークロム質焼成れんがを内張りし、その目地部に本発明品、あるいは比較品の耐火モルタルを使用した溶鋼鍋の耐用寿命を、比較例1の寿命を100とする耐用指数で示した。

【0042】本発明実施例のモルタルは、いずれも気孔率が低い。気孔率は通気性と相関があり、気孔率が小さいものは通気性も低く、鋼中への〔N〕ピックアップ等の抑制に有効に作用すると考えられる。また、アルミナを含有するモルタル中には、Cr₂O₃成分の拡散が確認され、耐食性、耐スラグ浸透性に好影響を与えられられる。実際、本発明モルタルは、侵食試験後における溶損寸法が小さく、耐食性に優れている。

【0043】以上のことは、実機試験においても確認され、耐用性および溶鋼汚染防止に優れていることを確認した。尚、実機試験の欄について、空欄は実機試験未実施であることを示す。また、本発明実施例の中でも、特にAl金属またはAl-Mg合金を添加したものは、通気性がさらに低くなるためか、耐用性および溶鋼汚染防

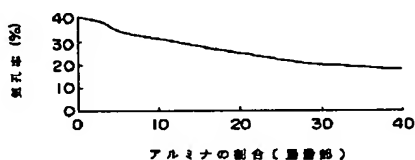
止にさらに優れている。

【0044】これに対し、従来材質に相当する比較例1のマグネシア質モルタルは、気孔率が高く、耐食性、溶鋼汚染防止のいずれにも劣る。アルミナの割合が本発明の限定範囲内より多い比較例2は耐食性に劣る。比較例3は耐火粘土を使用しなかったことからモルタルのぼろつきが大きすぎて塗り施工できず、逆に耐火粘土を多量に使用した比較例4は耐食性に劣った。比較例5及び6は、それぞれマグネシア及びアルミナの粒子径が大き過ぎ、気孔率が大きく耐食性にも劣る。比較例7は、Al 10

【0045】

【発明の効果】真空脱ガス装置は、他の工業窯炉と比べて、その操業条件は特殊かつ過酷なものであり、また溶鋼鍋スラグライン部の耐火物も、非常に過酷な条件で*

【図1】



*使用される。本発明は、このような真空脱ガス装置や溶鋼鍋スラグライン部内張り耐火物の使用条件に合わせた、目地充填用の耐火モルタルである。

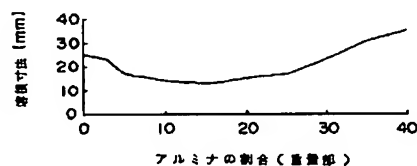
【0046】本発明の耐火モルタルを、内張りマグネシアークロム質焼成れんがの目地部に使用した場合、目地部の先行溶損が抑制でき、れんがが持つ熱間強度、耐食性および耐摩耗性の効果を十分に発揮した耐用性を得ることができる。その結果、前記の実験試験に示した通り、内張り耐火物の耐用寿命を格段に向上させることが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】マグネシアとアルミナとの組合せ比率と気孔率の関係を示したグラフ。

【図2】マグネシアとアルミナとの組合せ比率と耐食性の関係を示したグラフ。

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 笠原 始
兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本
製鐵株式会社広畑製鐵所内

(72)発明者 大崎 博右
兵庫県高砂市荒井町新浜1-3-1 ハリ
マセラミック株式会社内

(72)発明者 向所 実
兵庫県高砂市荒井町新浜1-3-1 ハリ
マセラミック株式会社内

(72)発明者 高垣 宏
兵庫県高砂市荒井町新浜1-3-1 ハリ
マセラミック株式会社内